

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 69/04, 69/10</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/37123</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1998 (27.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/00740</b>		(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b>	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1998 (10.02.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 06 901.0 21. Februar 1997 (21.02.97) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>WAGNER, Paul [DE/DE]; Friedhofstrasse 12, D-40597 Düsseldorf (DE). DÖBERT, Frank [DE/DE]; Silesiusstrasse 80, D-51065 Köln (DE). MENZEL, Thomas [DE/DE]; Richrather Strasse 248, D-40723 Hilden (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumsweg 206, D-51067 Köln (DE). LIESENFELDER, Ulrich [DE/DE]; Marijampolestrasse 41, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). WEINSCHENCK, Jürgen [DE/DE]; Horst-Dyk-Strasse 59c, D-47803 Krefeld (DE). HEISE, Klaus-Peter [DE/DE]; Am Gartenfeld 74, D-51519 Odenthal (DE).</b>			
(54) Title: <b>METHOD FOR CARRYING OUT POLYCONDENSATION REACTIONS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG VON POLYKONDENSATIONSREAKTIONEN</b>			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for carrying out polycondensation reactions, according to which the polycondensation of a monomeric educt is carried out with an external supply of heat in an at least two-stage reactor combination comprising a pre-reactor and a high-viscosity reactor, the resulting low-molecular cleavage products being removed by evaporation. In the pre-reactor the reaction product is concentrated into a viscous starting product, and said viscous starting product then fully reacted into a polycondensation product in the high-viscosity reactor under addition of thermal and mechanical energy over a period of between 20 seconds and 60 minutes.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Polykondensationsreaktionen bei dem die Polykondensation eines monomeren Eduktes bei externer Zufuhr von Wärme in einer wenigstens zweistufigen, aus einem Vorreaktor und einem Hochviskosreaktor bestehenden Reaktorkombination durchgeführt wird, wobei die entstehenden niedermolekularen Spaltprodukte durch Verdampfung entfernt werden und wobei im Vorreaktor eine Aufkonzentrierung des Reaktionsprodukts bis zu einem zähflüssigen Vorprodukt erfolgt und das Vorprodukt im Hochviskosreaktor unter Zufuhr von thermischer und mechanischer Energie mit einer Verweilzeit von 20 s bis 60 min vollständig zum Polykondensationsprodukt ausreagiert.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Verfahren zur Durchführung von Polykondensationsreaktionen

Eine Polykondensationsreaktion ist eine chemische Reaktion, bei der stufenweise ein Makromolekül aufgebaut wird (Emons, H.H.; Fedtke, M.; Hellmond, P.; Landschulz, G.; Pöschl, R.; Pritzkow, W.; Rätzsch, M.; Zimmermann, G.; Lehrbuch der Technischen Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984). Bei jedem Kondensationsschritt entsteht ein Reaktionsprodukt, das mit anderen Reaktionspartnern im Gleichgewicht steht. Die Reaktion ist also eine Gleichgewichtsreaktion. Die Reaktion erfolgt jeweils zwischen zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen der Ausgangsstoffe (Monomere), wobei bei jedem Reaktionsschritt ein niedermolekularer Stoff (z.B. Wasser, Halogenwasserstoffe, Alkohole etc.) abgespalten und gleichzeitig eine Polymerkette um einen Monomerbaustein verlängert wird. Produkte der Reaktion sind somit das Makromolekül und die entsprechenden niedermolekularen Spaltprodukte, die mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht stehen.

Will man bei einer Polykondensationsreaktion einen hohen Umsatz erzielen, so muß man die niedermolekularen Spaltprodukte aus dem Gleichgewicht entfernen, um das Reaktionsgleichgewicht zu den Produkten zu verschieben. Sind die Monomere bei Beginn der Reaktion in einem Lösungsmittel gelöst, kann es zusätzlich die Aufgabe sein, das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch ebenfalls zu entfernen. Die niedermolekularen Spaltprodukte können dabei als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Bei der Entfernung der niedermolekularen Spaltprodukte bzw. gegebenenfalls des Lösungsmittels kann sich die Viskosität des Reaktionsgemisches von einer niedrigviskosen Lösung (z.B. ähnlich Wasser) bei Beginn der Reaktion bis zu einer hochviskosen Polymerschmelze oder Polymerlösung bei Reaktionsende ändern. Häufig ist es sogar nötig, die niedermolekularen Spaltprodukte und gegebenenfalls das Lösungsmittel bis zu einem trockenen Feststoff zu entfernen, um den gewünschten Reaktionsumsatz zu erzielen.

Die gängige Methode zur Entfernung der niedermolekularen Spaltprodukte bzw. gegebenenfalls des Lösungsmittels ist das Destillieren. D.h., während die Polykondensationsreaktion aufläuft, werden gleichzeitig oder in Stufen (abwechselnd Reaktion

und Destillation) die niedermolekularen Spaltprodukte bzw. gegebenenfalls das Lösungsmittel abgedampft.

5 Chemische Reaktoren für die Durchführung von Polykondensationsreaktionen haben daher zwei Aufgaben. Sie müssen in der Lage sein, effizient das Reaktionsgemisch bei kleinen, wie bei großen Viskositäten (gegebenenfalls bis hin zu trockenen Feststoffen) zu vermischen und zu transportieren und gleichzeitig die Möglichkeit geben, die niedermolekularen Spaltprodukte bzw. zusätzlich das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch abzdampfen.

10

In Verfahren für Polykondensationsreaktionen nach dem Stand der Technik werden folgende Reaktoren eingesetzt:

#### Schneckenreaktoren

15

Großvolumige Schneckenreaktoren vom Typ ZDS-R wurden von OCKER, Fa. Werner und Pfeiderer, Stuttgart, bereits 1962 zur Polykondensation von Polyestern eingesetzt. Die Maschinen werden bei niedrigen Drehzahlen und langen Verweilzeiten (1 bis 2,5 Stunden eingesetzt). Das Verfahren wird beschrieben in Herrmann: Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik, Springer Verlag 1972. Nachteilig ist bei diesen Maschinen die aufgrund der niedrigen Drehzahlen geringe Mischwirkung.

20

#### Scheibenreaktoren (Fa. Zimmer, Frankfurt/Main)

25

Dieser Reaktortyp stellt eine kostengünstige Alternative zum Schneckenreaktor dar und wird heute weltweit in der Polyesterproduktion eingesetzt. Das Prinzip des Reaktors beruht auf langsam rotierenden Ringscheiben, die Schmelzefilme und Schleier erzeugen, die eine große Oberfläche für den Stoffübergang bilden. In der normalen Ausführungsform sind die Scheibenreaktoren nicht selbstreinigend. Eine Variante des Reaktors, die mit Abstreifern zur Verbesserung der Selbstreinigung ausgestattet wurde, wird noch im Pilotmaßstab getestet. Der Reaktor kann, wie der Schneckenreaktor, über einen weiten Viskositätsbereich eingesetzt werden. Das Vorhandensein einer sumpfbildenden Schmelze ist jedoch Voraussetzung für die Funktion. Ein Übergang in eine nicht fließfähige Paste bzw. zum Feststoff ist nicht möglich.

30

Zweiwellenextruder

In jüngerer Zeit werden gleichsinnige Zweiwellenschnecken mit geringem Volumen und hohen Drehzahlen zur Polykondensation eingesetzt. Beispiel: Typ ZSK von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart oder Typ ZE von Fa. Berstorff, Hannover.

5 GREVENSTEIN, A.: Reaktive Extrusion und Aufbereitung, Carl Hanser Verlag 1996 nennt als Einsatzfälle Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Copolyester, Polyimid (PI) und Polyetherimid (PEI). Die Mischwirkung ist aufgrund der hohen Drehzahlen gut. Gleichzeitig tritt eine hohe Scherung und Energie-

10 dissipation ein, was bei empfindlichen Polymeren nachteilig auf die Produktqualität auswirken kann. Wegen des geringen Reaktordvolumens ist dieser Typ jedoch nur für Prozesse interessant, die eine geringe Verweilzeit erfordern (in der Regel <1 Minute). Technisch wird deshalb meist nur eine Nachkondensation durchgeführt.

Gitterkorbreaktoren (z.B. Fa. Werner und Pfleiderer)

15 Dieser Reaktortyp bietet ein großes Reaktionsvolumen und somit lange Verweilzeiten und wird großtechnisch für Polykondensationsreaktionen eingesetzt. Er ist jedoch in Bezug auf die maximal verarbeitbare Viskosität des Polymeren gegenüber den anderen Typen beschränkt.

Großvolumige Knetreaktoren (z.B. Fa. List)

In Bezug auf die Misch- und Kneteffizienz reicht dieser Typ an die Zweiwellenextruder heran. Aufgrund des großen Volumens können jedoch auch hohe Verweilzeiten verwirklicht werden. Gegenüber den Reaktortypen 1 bis 3 weisen diese Reaktoren jedoch eine axiale Rückvermischung und Förderwirkung auf, die stark von der

25 Viskosität abhängt, d.h. bei niedriger bis mittlerer Viskosität ist die Rückvermischung hoch und die Förderwirkung schlecht. Für die Beschickung mit einem dünnflüssigen Medium ist dieser Reaktortyp deshalb technisch weniger interessant.

Es wurde gefunden, daß man bei Polykondensationsreaktionen eine wesentliche Verbesserung der Produktqualität erreichen kann, wenn die Polykondensation eines

30 monomeren Eduktes unter externer Zufuhr von Wärme in einer wenigstens zweistufigen, aus einem Vorreaktor und einem Hochviskosreaktor bestehenden Reaktorkombi-

nation durchgeführt wird, wobei die entstehenden niedermolekularen Spaltprodukte durch Verdampfung entfernt werden und im Vorreaktor eine Aufkonzentrierung des Reaktionsprodukts bis zu einem zähflüssigen Vorprodukt erfolgt. Die Viskosität des zähflüssigen Vorproduktes sollte größer 200 mPas, bevorzugt größer 500 mPas sein.

5 Das zähflüssige Vorprodukt wird dann dem Hochviskosreaktor zugeführt in dem es bei gleichzeitiger Zuführung von thermischer und mechanischer Energie und mit einer Verweilzeit von 20 s bis 60 min vollständig zum Polykondensationsprodukt ausreagiert. Bei dem Vorreaktor handelt es sich um einen Apparat, in denen ein effizienter und intensiver Wärmetausch gewährleistet ist. Es können dafür alle Arten  
10 von für den Wärmetausch geeigneten Apparaten eingesetzt werden, die ein genügendes Arbeitsvolumen zur Durchführung der chemischen Reaktion haben (z.B. Rohrbündelwärmetauscher, Fallfilmverdampfer, Plattenwärmetauscher, Temperierbarer-Statischer-Mischer(TSM)-Reaktor, Rührbehälter mit spezieller Rührergeometrie für viskose Produkte etc.). Auch Kombinationen der Wärmetauscher sind als Vorreaktor  
15 denkbar.

Der Hochviskosreaktor zeichnet sich durch eine genügende Wärmezufuhr und Zufuhr von mechanischer Energie zum Mischen und Fördern sowie zur Oberflächen-erneuerung des Reaktionsgemisches, ein genügendes Reaktorvolumen zur Gewährleistung der Verweilzeit sowie die Fähigkeit, die höherviskose Masse gegebenenfalls  
20 bis zur Trockene verarbeiten zu können, aus. Besonders bevorzugt bei diesem Verfahren ist der Aufbruch des entstandenen Feststoffs in viele kleine Partikel. Durch diesen Aufbruch wird die Verdampfung bzw. Abtrennung des bei der Kondensation entstehenden Spaltstoffes erheblich verbessert und die Diffusionswege für die Spaltstoffe erheblich reduziert. Neben der effektiveren Abtrennung der Spaltstoffe wird  
25 aufgrund der großen Oberfläche der Feststoffpartikel der Wärmeübergang deutlich verbessert, was zu ausreagiertem Produkt führt. Das so hergestellte Produkt hat deutlich weniger Restmonomere und deutlich bessere anwendungstechnische sowie chemisch analytische Kennzahlen.

30 Bevorzugt wird als Vorreaktor ein Wendelrohrverdampfer bzw. ein anderer Wärmetauscher in Kombination mit einem Wendelrohrreaktor und als Hochviskos-

reaktor ein großvolumiger Knetreaktor eingesetzt, in dem das Polykondensationsprodukt durch rotierende Knetelemente und/oder Scherelemente umgewälzt und zerkleinert wird.

- 5 Die Ausgangsflüssigkeit wird z.B. zunächst durch einen ein- oder mehrphasig betriebenen Wärmetauscher gepumpt und tritt durch ein Entspannungsventil unter teilweiser Verdampfung in ein gewendelttes Rohr ein. Wie bereits von CASPER in CIT 42 (1970), Nr. 6, S. 349ff ausgeführt, bildet sich im gewendelten Rohr eine turbulente Ringströmung der Flüssigkeit aus, was einen guten Wärme- und Stoffübergang gewährleistet, auch bei durch die Reaktion ansteigender Viskosität. Das im Wendelrohr
- 10 vorkondensierte und teilweise eingedampfte Produkt wird dem großvolumigen Knetreaktor zugeführt. In dem großvolumigen Knetreaktor wird unter ständiger Durchmischung die Polykondensation weitergeführt. Dabei steigt die Viskosität weiter an. In speziellen Fällen findet ein Übergang zu einem nicht mehr fließfähigen Feststoff
- 15 statt. Für den erfindungsgemäßen Prozeß kann jeder marktgängige Knetreaktor eingesetzt werden, sofern er in der Lage ist, die obengenannten Ziele zu erreichen. In unserem Beispiel wird ein Reaktor vom Typ CRP der Fa. List AG, Arisdorf, CH, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Gerät mit verstärkten Rotoren.
- 20 Die verdampften niedermolekularen Spaltprodukte und gegebenenfalls das Lösungsmittel können sowohl im Vorreaktor, nach dem Vorreaktor, im Hochviskosreaktor abgezogen werden oder mit dem Produkt aus der erfindungsgemäßen Reaktorkombination ausgeschleust werden.
- 25 Die Vorteile der erfindungsgemäßen Reaktorkombination werden im folgenden anhand der Herstellung von Polyasparaginsäure-Natriumsalz (PAA-Na), bzw. der Vorstufe Polysuccinimid (PSI) erläutert.
- 30 Zur Produktion von Polysuccinimid wird aus den Edukten Maleinsäureanhydrid (MSA) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) zunächst diskontinuierlich oder kontinuierlich eine wäßrige Maleinsäure-Ammoniumsalzlösung bzw. eine wäßrige Maleinsäure-Ammoniumsalzlösung mit niedermolekularen Addukten von Maleinsäure-Ammoniumsalz

hergestellt und anschließend in der erfindungsgemäßen Reaktorkombination kontinuierlich zu Polysuccinimid polymerisiert. Hierbei werden neben anderen auch Polykondensations- und intramolekulare Cyclokondensationsreaktionen durchlaufen. Bei diesen Kondensationsreaktionen muß zur Erreichung eines hohen Umsatzgrades (bzw. eines hohen Molekulargewichtes) sowohl das Lösungsmittel Wasser als auch das bei der Kondensation abgespaltene Reaktionswasser aus dem Reaktionsgemisch möglichst weit entfernt werden.

Das monomere Edukt kann vorzugsweise durch Umsetzung von 1,4-Butandicarbonsäure oder 1,4-Butendicarbonsäure oder eines Derivates davon mit Ammoniak oder einer Ammoniak-liefernden Verbindung, z.B. Harnstoff, Ammoniumsalze der Kohlensäure, Ammoniumsalze der Phosphorsäure oder Formamid, gewonnen werden.

Als weitere Edukte können in dem erfindungsgemäßen Verfahren anstelle von Maleinsäureanhydrid auch Maleinsäure, Fumarsäure, Apfelsäure, Asparaginsäure und Asparagin sowie Gemische von diesen eingesetzt werden. Weiterhin können dem Reaktionsgemisch in der erfindungsgemäßen Reaktorkombination weitere cokondensierbare Monomere zugesetzt werden. Als cokondensierbare Verbindungen können beispielsweise Fettsäuren, mehrbasische Carbonsäuren, deren Anhydride und Amide, mehrbasische Hydroxycarbonsäuren, deren Anhydride und Amide, Polyhydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Zuckercarbonsäuren, Alkohole, Polyole, Amine, Polyamine, Aminoalkohole, Aminosucker, Kohlehydrate, ethylenisch ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren, Proteinhydrolysate z.B. Mais-Proteinhydrolysat, Soja-Proteinhydrolysat und Aminosulfonsäuren eingesetzt werden. Zur Unterstützung der Kondensation können den Reaktionsgemischen noch Kondensationshilfsmittel zugesetzt werden. Hier sind beispielsweise Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, phosphorige Säure, Phosphonsäure und saure Salze wie Natriumhydrogensulfat, Kaliumhydrogensulfat und Ammoniumhydrogensulfat zu nennen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Kondensationshilfsmittel dem Reaktionsgemisch in der letzten Reaktionsstufe im Hochviskosreaktor zugesetzt.



Ein hoher Umsatz korreliert direkt mit einer guten Produktqualität, d.h. guten anwendungstechnischen Eigenschaften, die von den Kunden akzeptiert werden (z.B.: ZnO-Dispergiertest, NACE-Test).

- 5      Gemäß einer Weiterentwicklung der Erfindung können die im zweiten Reaktionsschritt im Hochviskosreaktor erhaltenen Polymere anschließend einer Solvolyse bevorzugt einer Hydrolyse unterworfen werden. Das so hergestellte Polymer weist bevorzugt im wesentlichen wiederkehrende Asparaginsäureeinheiten auf.
- 10     Diese Polymere dienen vorteilhaft in wäßrigen oder nichtwäßrigen Systemen zur Dispergierung anorganischer oder organischer Teilchen und insbesondere zur Inhibierung und Dispergierung von Niederschlägen bei der Wasserbehandlung.

#### Ausführungsbeispiele

- 15     Als Vergleichsgrundlage wurden zunächst Versuche nach dem Stand der Technik mit einem einzigen Reaktor durchgeführt.

##### a)      **Wendelrohrreaktor**

- 20     Das Reaktionsgemisch muß zur Verarbeitung im Wendelrohrreaktor flüssig sein. Dabei kann man bis zu einer viskosen Schmelze eindampfen. Die Produktqualität ist bei Verwendung eines Wendelrohr- oder Vorreaktors deutlich schlechter als bei der erfindungsgemäßen Reaktorkombination (s. Beispiele,  $M_w$ , ZnO-Test, NACE-Test, Testbeschreibung s.u.). Die Vorreaktoren, wie
- 25     z.B. ein Wendelrohrreaktor sind einfache und kostengünstige Apparate mit hohen Durchsätzen.

##### b)      **Hochviskosreaktor**

- 30     Als einziger Reaktor wurde ein Hochviskosreaktor der Fa. List eingesetzt. Das Reaktionsgemisch kann bei den erforderlichen Durchsätzen nicht bis zur Trockene eingedampft werden. Ein List-Reaktor ist nicht zur Verarbeitung niedriger Viskositäten geeignet. Das niedrigviskose Edukt „fließt schnell durch

den Reaktor“. Der Apparat hat hohe spezifische Maschinenkosten. Der gesamte Eindampfvorgang von der niedrigviskosen wäßrigen Lösung über die hochviskose Schmelze/Lösung bis zum Feststoff wird in einem zur Verarbeitung höherviskoser Stoffe spezialisierten Apparat durchgeführt. Die Produktqualität ist deutlich schlechter als bei der erfindungsgemäßen Reaktorkombi-

5 nation (s. Beispiele,  $M_w$ , ZnO-Test, NACE-Test, Testbeschreibung s.u.).

c) **Erfindungsgemäßes Verfahren unter Verwendung einer Reaktorkombi-**  
**nation**

10 Der Vorreaktor bestand aus einem Wendelrohrreaktor und der Hochviskosreaktor aus einem Listreaktor. Das erfindungsgemäße Verfahren mit der Reaktorkombination Wendelrohr/Listreaktor stellt gegenüber den Verfahren mit nur einem Reaktor das beste Verfahren dar. Im Wendelrohrreaktor wird die niedrigviskose Eduktlösung bis zu einer höherviskosen Schmelze/Lösung kon-

15 densiert. Dem nachgeschalteten List-Reaktor wird dann die höherviskose Schmelze/Lösung, die eine Viskosität von größer 200 mPas, bevorzugt größer 500 mPas besitzen sollte, zugeführt, so daß die Vorteile des Reaktors voll genutzt werden können. Durch das wesentlich größere Reaktorvolumen kann eine höhere Verweilzeit und damit eine niedrigere Reaktionstemperatur realisiert werden. Dadurch ergibt sich eine schonendere, effiziente Produktions-

20 weise, die sich in der besten erreichten Produktqualität äußert (s. Beispiele,  $M_w$ , ZnO-Test, NACE-Test, Testbeschreibung s.u.).

Die Reaktion und die Eindampfung im Vorreaktor wird bei einer Verweilzeit von 0,5

25 bis 300 Minuten, bevorzugt 1 bis 20 Minuten und besonders bevorzugt 2 bis 10 Minuten, bei Temperaturen größer 100°C, bevorzugt 100 bis 250°C und besonders bevorzugt 110 bis 220°C, und Drucken von 0,01 bis 100 bar, bevorzugt 0,1 bis 25 bar und besonders bevorzugt 1 bis 10 bar, durchgeführt. Im Hochviskosreaktor werden bei Verweilzeiten von bevorzugt 20 Sekunden bis 60 Minuten und besonders bevorzugt 1

30 Minute bis 30 Minuten, Temperaturen von 100 bis 350°C, bevorzugt 120 bis 250°C und besonders bevorzugt 140 bis 220°C, und Drucke von 0,01 bis 10 bar, bevorzugt 0,1 bis 3 bar und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 bar, eingestellt.

Die Maleinsäure-Ammoniumsalz-Eduktlösung kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich aus Wasser, Maleinsäure und Ammoniak hergestellt werden und der Reaktorkombination zugeführt werden. Dabei ist das Molverhältnis von Stickstoff im Ammoniak zur Maleinsäure von 0,1 bis 25, bevorzugt 0,5 bis 8 und besonders bevorzugt 0,9 bis 4. Der Wasseranteil in der Lösung ist 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%. Bei diskontinuierlicher Bereitstellung der Eduktlösung kann es im Vorratskessel zu einer Vorkondensation kommen, bei der im Mittel bis zu 2 Moleküle eine Verbindung eingehen.

10

Folgende anwendungstechnische Tests und Beurteilungsverfahren wurden zum Vergleich der entstehenden Polykondensationsprodukte verwendet:

Bestimmung des Threshold-Effektes (Inhibierung von Calciumcarbonatausfällungen durch unterstöchiometrische Inhibitorzugabe) nach einer modifizierten NACE<sup>1)</sup>-Methode:

15

<sup>1)</sup> NACE: National Association of Corrosion engineers

Benötigte Lösungen:

20

1. 12,15 g Calciumchlorid-dihydrat p.a.  
68 g Magnesiumchlorid-hexahydrat p.a.  
mit destilliertem, CO<sub>2</sub>-freiem Wasser auf 1 000 ml Lösung aufgefüllt.

25

2. 7,36g Natriumhydrogencarbonat p.a.  
mit destilliertem, CO<sub>2</sub>-freiem Wasser auf 1 000 ml Lösung aufgefüllt.

3. 1 000 mg der zu untersuchenden Inhibitorsubstanz  
mit destilliertem, CO<sub>2</sub>-freiem Wasser auf 1 000 ml Lösung aufgefüllt.

30

Die Lösungen 1. und 2. sind vor ihrer Verwendung über ein 0,45 µm Membranfilter zu filtrieren und mit Kohlendioxid zu sättigen. In 250 ml Glasenghalsflaschen werden der gewünschten Meßkonzentration entsprechend Inhibitorlösungen vorgelegt:

ppm Inhibitor	µL Inhibitorlösung
1	200
2	400
3	600
5	1000
10	2000

5

Auf die vorgelegten Lösungen werden mit einer 100 ml Dispensette von den Lösungen 1. und 2. jeweils 100 ml eingepumpt. Sofort anschließend werden die Flaschen fest verschlossen, einmal von Hand geschüttelt und in ein auf 70°C erwärmtes Wasserbad gestellt. Bei dieser Temperatur werden die Proben 16 Stunden gelagert.

10

Als Vergleich wird eine Probe ohne Inhibitorzusatz mitgeführt. (Zur Bestimmung des Ausgangswertes wird sofort nach Vermischung der Lösung 1. und 2. der Calciumgehalt durch Titration bestimmt.)

15

Nach dieser Zeit werden die Proben gleichzeitig aus dem Wasserbad genommen und langsam auf eine Temperatur von 30°C gekühlt. Dann wird von allen eine Probe von 5 ml über ein 0,45 µm Membranfilter in eine Vorlage von ca. 100 ml destilliertes Wasser filtriert und zur Stabilisierung mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die nun erforderliche Bestimmung des Calciumgehaltes wird durch Titration gegen einen Indikator durchgeführt.

20

Die prozentuale Inhibierung wird wie folgt errechnet:

$$\frac{a-b}{c-b} \cdot 100 = \% \text{ Inhibition}$$

- 5     a:     Menge an gefundenem Calcium in der Probe  
       b:     Menge an Calcium in der Blindprobe (nach Temperung)  
       c:     Menge an Calcium in der Blindprobe (vor Temperung)

#### Bestimmung des Feststoffdispergiervermögens am Modell Zinkoxid

10

1 g des zu untersuchenden Dispergiermittels wird in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Der pH der Probe soll 10 betragen. Die so vorbereitete Probe wird in einen 100 ml Meßkolben überführt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt (Stammlösung).

15

In einem 250 ml Mischzylinder werden 10,0 g ZnO p.A. (Merck) vorgelegt und mit 140 bis 170 ml Wasser angeschlämmt. Hierzu werden die folgenden Dispergiermittelmengen zugesetzt.

50 ppm	1 ml Stammlösung
100 ppm	2 ml Stammlösung
250 ppm	5 ml Stammlösung
500 ppm	10 ml Stammlösung
1 000 ppm	20 ml Stammlösung
1 500 ppm	30 ml Stammlösung

20

Das Gemisch wird mit einem Dispergator (z.B. Ultraturrax-Rührer) für 30 sec vor-dispergiert und anschließend auf 200 ml aufgefüllt. Die fertige Probensuspension wird dreimal per Hand umgeschüttelt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Anschließend wird mit einer 5 ml Vollpipette bei der 150 ml Marke ein Aliquot entnommen und in einen 50 ml Meßkolben, in welchem 10 ml 1 N Salzsäure und ca. 20 ml Wasser vorgelegt wurden, überführt. Nach Auffüllen des Meßkolbens wird ein

Aliquot von 10 ml entnommen und bei pH 11 mit EDTA-Lösung gegen Indikator titriert.

**Auswertung:**

5

$$\frac{V * t * 81,37 * 5}{0,025 * 100} = \% \text{ ZnO}$$

V = Volumen EDTA-Lösung

t = titer EDTA-Lösung

81,37 = Molmasse ZnO

5 = 50/10 aus HCl-Masskolbenentnahme

0,025 = 5/200 aus Standzylinderentnahme

100 = %

**Beispiel 1**

Das nachfolgend beschriebene Beispiel wurde entsprechend der allgemeinen Verfahrensbeschreibung c) unter Verwendung einer Reaktorkombination durchgeführt.

5

**Herstellung von Maleinsäure  $\text{NH}_4$ -Salz-Lösung**

In einem 250 l Kessel werden 51,7 kg  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  vorgelegt und 75 kg festes Maleinsäureanhydrid zugegeben, so daß sich eine Maleinsäurelösung bildet. Anschließend werden 16,9 kg Ammoniak (gasförmig) unter Kühlung bei 90 bis  $100^\circ\text{C}$  eindosiert. Die entstandene Maleinsäure  $\text{NH}_4$ -Salz-Lösung wird bei 100 bis  $105^\circ\text{C}$  temperiert und mit 41 kg pro Stunde in eine Anlage zur Polykondensation gepumpt.

15

**Herstellung von Polysuccinimid**

Die Kondensationsanlage besteht aus einem 8,4 m langen Vorwärmer (Innendurchmesser 10 mm), in dem die Lösung auf  $192^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 10 bar erwärmt wird. Aus dem Vorwärmer gelangt die Lösung über eine Blende in einen 15 m langen Wendelrohrverdampfer (Innendurchmesser 15 mm), in dem die Reaktionslösung eine Temperatur von  $193^\circ\text{C}$  erreicht und einen Druck von 2,9 bar nach der Blende aufweist. Über eine 6 m lange Rohrleitung wird das Reaktionsgemisch mit  $195^\circ\text{C}$  in einen Knetapparat der Fa. List (CRP 12 Konti) geleitet. Im List-Reaktor wird das Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 190 bis  $195^\circ\text{C}$  und Drehzahlen von 31/min zur Trockne eingedampft und dabei vollständig polymerisiert. Das entstehende körnige Polysuccinimid wird in einer Meng von ca. 21 kg pro Stunde erhalten. Es weist eine Verseifungszahl von 10,61 mmol NaOH/g PSI auf.

25

**Herstellung von Polyasparaginsäure Na-Salz-Lösung**

30

In eine Vorlage von 2 100 g Wasser und 360 g = 9 mol NaOH werden bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren 1 000 g Polysuccinimid in Portionen gegeben. Dabei steigt die Temperatur

- 5 durch die Exothermie auf 60°C und das PSI geht in Lösung. Es werden weitere 64,4 g = 1,61 Mol NaOH hinzugegeben, die Temperatur auf 100 bis 110°C erhöht und 3 x 700 g Ammoniak-Wasser unter Zusatz von 2 x 700 g Wasser abdestilliert. Nach der Zugabe von 175,6 g Wasser werden 3 000 g einer 43,7 gew.-%igen Polyasparaginsäure Na-Salz-Lösung erhalten.

Molekulargewichts- verteilung nach GPC $M_w$ [g/mol]	ZnO-Dispergiertest 10 - 300 mg [% d.Th.]	NACE-Test 3 ppm/10 ppm [% d.Th.]
2 350	80	78 / 100

### Beispiel 2

- 10 Das nachfolgend beschriebene Beispiel wurde unter Verwendung eines einzigen Reaktors gemäß der allgemeinen Verfahrensbeschreibung a) durchgeführt (Stand der Technik).

#### Herstellung von Maleinsäure $NH_4$ -Salz-Lösung

15

Eine auf 100 bis 105°C temperierte Maleinsäure  $NH_4$ -Salz-Lösung, hergestellt wie in Beispiel 1, wird in einer Menge von 40 kg/h in eine Anlage zur Polykondensation gepumpt.

20

#### Herstellung von Polyasparaginsäure Na/ $NH_4$ -Salz-Lösung

- Die Kondensationsanlage besteht aus einem 8,4 m langen Vorwärmer (Innendurchmesser 10 mm), in dem die Lösung auf 230°C bei einem Druck von 45 bar erwärmt wird. Aus dem Vorwärmer gelangt die Lösung über eine Blende in einen 15 m langen
- 25 Wendelrohrverdampfer (Innendurchmesser 15 mm), in dem die Reaktionslösung eine Temperatur von 205°C erreicht und einen Druck von 7,8 bar nach der Blende aufweist. Über eine 6 m lange Rohrleitung wird das Reaktionsgemisch in einen Kessel geleitet. Simultan werden in diesem Kessel 40 kg/h 15 %ige wäßrige Natronlauge



eindosiert. Die entstehende wäßrige Polyasparaginsäure-Lösung weist eine Verseifungszahl von 2,09 mmol NaOH/g Lösung auf.

### Herstellung von Polyasparaginsäure Na-Salz-Lösung

5

Zu einer Vorlage von 3 000 g Polyasparaginsäure Na/NH<sub>4</sub>-Salz-Lösung werden 501,6 g = 6,27 mol 50 %ige NaOH-Lösung gegeben. Die Temperatur wird auf 100 bis 110°C erhöht und unter Zusatz von 2 x 600 g Wasser werden 3 x 600 g Ammoniakwasser abdestilliert. Es verbleiben 2 901,6 g einer 42,8 %igen PAS Na-Salz-Lösung.

10

Molekulargewichts- verteilung nach GPCM <sub>w</sub> [g/mol]	ZnO-Dispergiertest 10 - 300 mg [% d.Th.]	NACE-Test 3 ppm/10 ppm [% d.Th.]
1 450	64	60 / 79

### Beispiel 3

15

Das nachfolgend beschriebene Beispiel wurde nach der allgemeinen Verfahrensbeschreibung b) (Stand der Technik durchgeführt).

### Herstellung von Maleinsäure NH<sub>4</sub>-Salz-Lösung

20

Eine auf 100 bis 105°C temperierte Maleinsäure NH<sub>4</sub>-Salz-Lösung, hergestellt wie in Beispiel 1, wird in einer Menge von 40 kg/h in einen Knetapparat zur Polykondensation gepumpt.

### Herstellung der Polykondensatschmelze

25

Der Kessel ist über eine 29,4 m lange Rohrleitung (Innendurchmesser 10 bis 15 mm), die auf 100 bis 10°C beheizt wird, mit dem Knetapparat verbunden. Im Knetapparat der Fa. List (CRP 12 Konti) wird das Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 190

bis 195°C und Drehzahlen von 31/min polymerisiert. Das entstehende Polykondensat, eine hochviskose Schmelze, wird in einer Menge von ca. 22 kg pro Stunde erhalten. Es weist eine Verseifungszahl von 10,51 mmol NaOH/g Schmelze auf.

## 5 Herstellung von Polyasparaginsäure Na-Salz-Lösung

In eine Vorlage von 2 100 g Wasser und 360 g = 9 mol NaOH werden bei 20°C unter Rühren 1 000 g Polykondensatschmelze in Portionen gegeben. Dabei steigt die Temperatur durch die Exothermie auf 60°C und das Polykondensat geht in Lösung.  
 10 Es werden weitere 60,4 g = 1,51 mol NaOH hinzugegeben, die Temperatur auf 100 bis 110°C erhöht und 3 x 700 g Ammoniak-Wasser unter Zusatz von 2 x 700 g Wasser abdestilliert. Nach der Zugabe von 175,6 g Wasser werden 3 000 g einer 39,1 gew.-%igen Polyasparaginsäure Na-Salz-Lösung erhalten.

Molekulargewichts- verteilung nach GPCM <sub>w</sub> [g/mol]	ZnO-Dispergiertest 10 - 300 mg [% d.Th.]	NACE-Test 3 ppm/10 ppm [% d.Th.]
1 450	34	42 / 69

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von Polykondensationsreaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation eines monomeren Eduktes bei  
5 externer Zufuhr von Wärme in einer wenigstens zweistufigen, aus einem Vorreaktor und einem Hochviskosreaktor bestehenden Reaktorkombination durchgeführt wird, wobei die entstehenden niedermolekularen Spaltprodukte durch Verdampfung entfernt werden und daß im Vorreaktor eine Aufkonzentrierung des Reaktionsprodukts bis zu einem zähflüssigen Vorprodukt erfolgt  
10 und das Vorprodukt im Hochviskosreaktor unter Zufuhr von thermischer und mechanischer Energie mit einer Verweilzeit von 20 s bis 60 min vollständig zum Polykondensationsprodukt ausreagiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt durch die  
15 Umsetzung von 1,4-Butandicarbonsäure oder 1,4-Butendicarbonsäure oder eines Derivates davon mit Ammoniak oder einer Ammoniak liefernden Verbindung gewonnen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt durch die  
20 Umsetzung von Maleinsäure, Fumarsäure, Apfelsäure, Asparaginsäure, Maleinsäureanhydrid oder Gemischen davon mit Ammoniak oder einer Ammoniak liefernden Verbindung gewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukt eine  
25 wäßrige Maleinsäure-Ammoniumsalzlösung verwendet wird, die bei der Polykondensationsreaktion in der zweistufigen Reaktorkombination zu Polysuccinimid (PSI) umgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im  
30 Vorreaktor bei einem Druck von 0,01 bar bis 100 bar, bei Temperaturen über 100°C und mit einer Verweilzeit von 0,5 min bis 300 min und im Hochviskos-

reaktor bei einer Temperatur von 100°C bis 300°C und bei einem Druck von 0,01 bar bis 10 bar durchgeführt wird.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Vorreaktor bei Temperaturen von 100°C bis 250°C, vorzugsweise 110°C bis 220°C, bei einem Druck von 0,1 bar bis 25 bar, vorzugsweise 1 bar bis 10 bar und mit einer Verweilzeit von 1 min bis 20 min, vorzugsweise 2 bis 10 min und im Hochviskosreaktor bei Temperaturen von 120°C bis 250°C, vorzugsweise 140°C bis 220°C, bei einem Druck von 0,1 bar bis 3 bar, vorzugsweise 10 0,5 bar bis 2 bar und mit einer Verweilzeit von 20 s bis 60 min, vorzugsweise 1 min bis 30 min, durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukt eine wäßrige Maleinsäure-Ammoniumsalzlösung mit einem Molverhältnis von Stickstoff im Ammoniumsalz zur Maleinsäure von 0,1 bis 25, vorzugsweise 0,5 bis 8 und besonders bevorzugt von 0,9 bis 4, verwendet wird, wobei der Wasseranteil 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, beträgt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorreaktor alle Arten von für den Wärmeaustausch geeigneten Apparaturen eingesetzt werden, die ein genügendes Arbeitsvolumen zur Durchführung der chemischen Reaktion haben.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hochviskosreaktor Apparate eingesetzt werden, die sich durch eine genügende Wärmezufuhr und Zufuhr von mechanischer Energie zum Mischen und Fördern sowie zur Oberflächenenerneuerung des Reaktionsgemisches, durch ein genügendes Reaktorvolumen zur Gewährleistung der Verweilzeit (sowie durch die Fähigkeit höherviskose Massen bis Trockene verarbeiten zu können), auszeichnen.
- 30

10. Verfahren nach Anspruch 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Maleinsäure-Ammoniumsalzlösung einem als Wendelrohr ausgebildeten Vorreaktor zugeführt wird und daß das Polykondensationsprodukt im Hochviskosreaktor durch rotierende Knetelemente und/oder Scherelemente umgewälzt und zerkleinert wird.
- 5
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykondensationsprodukt im Hochviskosreaktor bis zu rieselfähigen Feststoffpartikeln aufkonzentriert wird.
- 10
12. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die im zweiten Reaktionsschritt erhaltenen Polymere anschließend einer Solvolyse, bevorzugt Hydrolyse, unterworfen werden.
- 15
13. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polymere, gegebenenfalls nach Hydrolyse, im wesentlichen wiederkehrende Asparaginsäure-Einheiten aufweisen.
- 20
14. Verwendung von gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche erhaltenen Polymere in wäßrigen oder nichtwäßrigen Systemen zur Dispergierung anorganischer oder organischer Teilchen, insbesondere zur Inhibierung und Dispergierung von Niederschlägen in der Wasserbehandlung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00740

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08G69/04 C08G69/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 25 951 A (BAYER AG) 25 January 1996 see page 9, line 37 - line 46; claims 29-33; figure 2; examples 3,4 ---	1-14
P, X	EP 0 798 329 A (BAYER AG) 1 October 1997 see claim 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1998

Date of mailing of the international search report

25/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4425951 A	25-01-1996	CN 1108265 A	13-09-1995
		EP 0650995 A	03-05-1995
		JP 7238162 A	12-09-1995
		US 5594077 A	14-01-1997
EP 0798329 A	01-10-1997	DE 19612139 A	02-10-1997
		JP 9278877 A	28-10-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00740

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08G69/04 C08G69/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 25 951 A (BAYER AG) 25. Januar 1996 siehe Seite 9, Zeile 37 - Zeile 46; Ansprüche 29-33; Abbildung 2; Beispiele 3,4	1-14
P, X	EP 0 798 329 A (BAYER AG) 1. Oktober 1997 siehe Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4425951 A	25-01-1996	CN 1108265 A	13-09-1995
		EP 0650995 A	03-05-1995
		JP 7238162 A	12-09-1995
		US 5594077 A	14-01-1997
EP 0798329 A	01-10-1997	DE 19612139 A	02-10-1997
		JP 9278877 A	28-10-1997